

PCT

WELTOrganisation FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



B3

| | | | |
|---|--|---|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : B01D 71/52, C08L 71/00, C08J 5/22, H01M 8/02, B01J 39/18, B01D 61/14, 61/42 | | A2 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/27513 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Mai 2000 (18.05.00) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/08084 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. Oktober 1999 (26.10.99) | | (31) Bestimmungstaaten: BR, CA, CN, CZ, IN, JP, KR, MX, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). | |
| (30) Prioritätsdaten: 198 51 498.0 9. November 1998 (09.11.98) DE | | Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i> | |
| (71) Anmelder (für alle Bestimmungstaaten ausser US): AXIVA GMBH (DE/DE); D-65926 Frankfurt am Main (DE). | | (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SOCZKA-GUTH, Thomas [DE/DE]; Sophie-Reinheimer-Strasse 12, D-65719 Hofheim (DE). FRANK, Georg [DE/DE]; Ständach 164, D-72074 Tübingen (DE). BAURMEISTER, Jochen [DE/DE]; Wiesmredder 15a, D-24340 Eckernförde (DE). PAWLIK, Jürgen [DE/DE]; Geierskopfweg 18, D-65931 Frankfurt (DE). KNAUF, Rüdiger [DE/DE]; Amselweg 2a, D-65582 Aull (DE). | |

(54) Title: POLYMER COMPOSITION, MEMBRANE CONTAINING SAID COMPOSITION, METHOD FOR THE PRODUCTION
AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: POLYMERZUSAMMENSETZUNG, MEMBRAN ENTHALTEND DIESE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTEL-
LUNG UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract

Disclosed is a composition containing 30-95 wt-% sulphonated aromatic polyether ketones with an ion exchanger capacity of 1.3-4.0. meq (-SO₃H)/g polymer, and 0.5-70 wt-% polybenzimidazol. The inventive composition can be processed into membranes like the PEK-type of sulphonated polyether ketone. Preferably, said membranes are used in fuel cells.

(57) Zusammenfassung

Beschrieben wird eine Zusammensetzung, enthaltend 30-99,5 Gew.-% eines sulfonierten aromatischen Polyetherketons, das eine Ionenaustauscherkapazität von 1,3 bis 4,0 meq (-SO₃H)/g Polymer aufweist, und 0,5-70 Gew.-% eines Polybenzimidazols. Diese Zusammensetzung lässt sich, ebenso wie ein sulfonierte Polyetherketon vom Typ PEK zu Membranen verarbeiten, welche vorzugsweise in Brennstoffzellen zum Einsatz kommen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäß dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|--------------------------------------|----|--|----|-----------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Grünenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Uzbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KR | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

Beschreibung**Polymerzusammensetzung, Membran enthaltend diese, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung**

5

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polymerzusammensetzung, die sich insbesondere zur Herstellung von Membranen eignet sowie den Einsatz dieser Membranen in Brennstoffzellen, Hochleistungskondensatoren, Dialysegeräten und der Ultrafiltration.

10

Brennstoffzellen sind elektrochemische Energieumwandler, die sich besonders durch ihren hohen Wirkungsgrad auszeichnen. Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (nachstehend PEM genannt) zeichnen sich unter den verschiedenen Arten von Brennstoffzellen durch ihre hohe Leistungsdichte und ihr geringes Leistungsgewicht aus.

15

Herkömmliche Brennstoffzellen arbeiten in der Regel mit Membranen auf der Basis von fluorhaltigen Polymeren, beispielsweise mit dem Material Nafion®.

20

Für die Kommerzialisierung der Brennstoffzellentechnologie insbesondere für Anwendungen in größerem Maßstab ist es notwendig, die Herstellkosten der zum Einsatz kommenden Materialien zu reduzieren ohne daß dabei eine Einbuße an Leistungsfähigkeit gegenüber den herkömmlich verwendeten Materialien in Kauf genommen werden muß.

25

Protonenleitende Membranen auf Basis von sulfonierten Polyetherketonen sind bekannt, beispielsweise aus einem Bericht Artikel von A. Steck in Proc. 1st Inter. Symp. On New Materials For Fuel Cell Systems, Montreal 1995, pp 74. oder aus einem Artikel von C.A. Linkous et al. in Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 23, No. 7, pp. 525-9 (1998).

30

In den WO-A-96/29359 und WO-A-96/29360 werden Polymerelektrolyte aus sulfonierten aromatischen Polyetherketonen und die Herstellung von Membranen

aus diesen Materialien beschrieben.

In der EP-A-0152161 werden überwiegend aus der Wiederholungseinheit -O-Ar-CO-Ar- bestehende Polyetherketone (nachfolgend PEK genannt) und daraus hergestellte geformte Gebilde beschrieben.

5

Sulfonierte, streng alternierende Polyetherketone mit der Wiederholungseinheit -O-Ar-CO-Ar- werden in J. Polym. Sci.: Vol. 23, 2205-2222, 1985 beschrieben. Der Aufbau der Polyetherketone geschieht hier durch elektrophilen, und nicht wie in EP-A-0152161 beschrieben, durch nucleophilen Angriff. Die Polymeren wurden durch Sulfurtrioxid unter Verwendung von Triethylphosphat in Dichlorethan sulfoniert. Eine weitere, in dieser Literaturstelle verwendete Sulfonierungsmethode ist die Chlorsulfonierung mit Chlorsulfonsäure. Allerdings wird bei dieser Methode, abhängig vom Grad der Sulfonierung, auch ein Abbau des Molekulargewichtes beobachtet. Es schließt sich die Amidierung des Säurechlorides an. Als mögliches Einsatzgebiet derartiger Polymere wird die Verwendung als Ionenaustauscher oder als Entsalzer angegeben. Der Einsatz in Brennstoffzellen wird nicht beschrieben. Eigenschaftsprofile, die den Einsatz in Brennstoffzellen nahelegen, kommen ebenso nicht vor.

10

15

20

Membranen aus homogenen Polymerlegierungen auf Basis von sulfonierten, aromatischen Polyetherketonen, Polyethersulfonen und einem dritten, hydrophilen Polymer sind aus der EP-A-0688824 auch für den Einsatz in elektrochemischen Zellen erwähnt.

25

Aus der WO-A-98/07164 sind Mischungen aus hochmolekularen Säuren (beispielsweise sulfonierten Polyetherketonen) und hochmolekularen Basen (beispielsweise Polybenzimidazolen) bekannt. Allerdings werden hier nicht die notwendigen Eigenschaftskombinationen aufgezeigt, die erst einen Betrieb in der Brennstoffzelle möglich machen. Auch zielt die dort beschriebene Erfindung auf einen wasserfreien Leitfähigkeitsmechanismus ab, der durch die Wechselwirkung Säure/Base zustande kommt, und der deshalb einen Einsatz dieser Materialien bei Temperaturen über 100° C unter Normaldruck möglich macht.

30

Die Anwendung von Polybenzimidzolen in der Brennstoffzelle wird bereits von Savinell et al. in J. Electrochemical Soc., 141, 1994, S. L46-L48 beschrieben. Mischungen von verschiedenen Polymeren mit Polybenzimidazolen sind ebenfalls bekannt, z.B. aus der US-A-5,290,884.

5

Die Eignung aromatischer, nicht fluorierter Polymerer, wozu auch aromatische Polyetherketone gehören, für den Einsatz in Brennstoffzellen wird in der Literatur in Frage gestellt (A. Steck, Proc. 1st Inter. Symp. On New Materials For Fuel Cell Systems, Montreal 1995, pp 74).

10

Die Eigenschaften von polymeren Materialien durch die Beimischung von weiteren Komponenten zu verändern ist ein allgemein bekanntes Verfahren. Allerdings ist das Eigenschaftprofil von Polymermischungen nur schwer vorherzusehen. Es wird bezweifelt, daß es irgendeine Theorie gibt, die die komplexe Natur von Polymer-Polymer-Wchselwirkungen widerspiegelt (Macromolecules, Vol. 16, 1983, p 753-7).

15

Mit der Erfindung werden Zusammensetzungen bereitgestellt, aus denen leistungsfähige Membranen aus kostengünstigen Materialien hergestellt werden können. Mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen wird darüber hinaus ein Material bereitgestellt, daß die Leistungsfähigkeit der herkömmlich eingesetzten fluorierten Standard-Materialien übertrifft. Ferner wird mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ein Material bereitgestellt, aus dem sich Membranen mit guten mechanischen Eigenschaften und gleichzeitig ausgezeichneter Protonenleitfähigkeit herstellen lassen.

20

Diese Eigenschaftskombination ist nicht zu erwarten gewesen und tritt bei anderen Polymermischungen nicht auf. So findet man beispielsweise von Zusammensetzungen aus sulfonierte Polyetherketon und Polyethersulfon, daß bereits die Zugabe von geringen Mengen an Polyethersulfon zu einem deutlichen Absinken der Protonenleitfähigkeit der Membranen aus diesem Material führt.

30

Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen enthaltend 30 - 99,5 Gew.%

eines sulfonierten aromatischen Polyetherketons, das eine Ionenaustauscherkapazität von 1,3 bis 4,0 meq (-SO₃H)/g Polymer) aufweist, und 0,5-70 Gew.% eines Polybenzimidazols.

5 Die Ionenaustauscherkapazität (nachstehend auch „IEC“ genannt) wird durch Elementaranalyse des gewaschenen und getrockneten Polymeren durch die Bestimmung des Verhältnisses von Kohlenstoff zu Schwefel (C/S-Quotient) ermittelt.

10 Unter aromatischen Polyetherketonen werden im Rahmen dieser Erfindung alle Polymere verstanden, die Struktureinheiten -Ar-O- und -Ar-CO- aufweisen, worin Ar für einen aromatischen Rest steht. Diese Struktureinheiten können auf verschiedene Art und Weise miteinander verknüpft sein, insbesondere in p-Stellung. Gemäß dem allgemeinen Sprachgebrauch bezeichnet man die erste Einheit als „E“ (Ether) und die zweite Einheit als „K“ (Keton). Je nach Abfolge der Ether- und Ketoneinheiten unterscheidet man z.B zwischen PEK, PEEK, PEKK oder PEEKK-Typen. Alle diese 15 Polymertypen sind vom Begriff Polyetherketone im Sinne dieser Erfindung umfaßt. Bei den erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden sulfonierten aromatischen Polyetherketonen kann es sich um beliebige Polymere handeln, beispielsweise um PEEK, PEKK, PEEKK oder insbesondere um PEK, solange diese die oben definierte 20 Ionenaustauscherkapazität aufweisen.

Besonders bevorzugt werden Zusammensetzungen, bei denen das sulfonierte Polyetherketon die wiederkehrende Einheit der Formel I aufweist

25



30 worin Ar¹ und Ar² unabhängig voneinander zweiwertige aromatische, gegebenenfalls mit ein oder mehreren unter Einsatzbedingungen inerten einwertigen organischen Gruppen substituierte Reste sind, und wobei zumindest ein Teil der Reste Ar¹ und Ar² mit Resten der Formel -(SO₃)_wM substituiert ist, wobei M ein Metallkation der Wertigkeit w, ein Ammoniumkation oder insbesondere Wasserstoff ist, und w eine ganze Zahl bedeutet, insbesondere 1 oder 2. M ist vorzugsweise ein Kation eines

Alkali- oder Erdalkalimetalls.

Bedeuten irgendwelche Reste zweiwertige aromatische Reste, so handelt es sich

dabei um ein- oder mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffreste oder um

5 heterocyclisch-aromatische Reste, die ein oder mehrkernig sein können. Im Falle von heterocyclisch-aromatischen Resten weisen diese insbesondere ein oder zwei Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatome im aromatischen Rest auf.

Mehrkernige aromatische Reste können miteinander kondensiert sein oder über C-

10 C-Bindungen oder über Brückengruppen, wie -O-, -S-, -CO-, -SO₂- oder -C_nH_{2n}- miteinander verbunden sein, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet.

Bei den zweiwertigen aromatischen Resten können die Valenzbindungen sich in

para- oder in vergleichbarer koaxialer oder paralleler Position oder in meta- oder in

15 vergleichbarer gewinkelte Position zueinander befinden.

Die Valenzbindungen, die in koaxialer oder parallel zueinander befindlicher Stellung stehen, sind entgegengesetzt gerichtet. Ein Beispiel für koaxiale, entgegengesetzt gerichtete Bindungen sind Biphenyl-4,4'-en-Bindungen. Ein Beispiel für parallel,

20 entgegengesetzt gerichtete Bindungen sind die Naphthalin-1,5- oder -2,6-Bindungen, während die Naphthalin-1,8-Bindungen parallel gleichgerichtet sind.

Beispiele für bevorzugte zweiwertige aromatische Reste Ar¹ und Ar², deren

Valenzbindungen sich in para- oder in vergleichbarer koaxialer oder paralleler

25 Position zueinander befinden, sind einkernige aromatische Reste mit zueinander para-ständigen freien Valenzen, insbesondere 1,4-Phenylen, oder zweikernige kondensierte aromatische Reste mit parallelen, entgegengesetzt gerichteten

Bindungen, insbesondere 1,4-, 1,5- und 2,6-Naphthylen, oder zweikernig über eine C-C Bindung verknüpfte aromatische Reste mit koaxialen, entgegengesetzt gerichteten Bindungen, insbesondere 4,4'-Biphenylen.

30 Die Valenzbindungen, die sich in meta- oder in vergleichbarer gewinkelte Position

zueinander befinden, sind gewinkelt angeordnet.

Beispiele für bevorzugte zweiwertige aromatische Reste Ar^1 und Ar^2 , deren Valenzbindungen sich in meta- oder in vergleichbarer gewinkelter Position zueinander befinden, sind einkernige aromatische Reste mit zueinander meta-ständigen freien Valenzen, insbesondere 1,3-Phenylen, oder zweikernige kondensierte aromatische Reste mit zueinander gewinkelt gerichteten Bindungen, insbesondere 1,6- und 2,7-Naphthylen, oder zweikernig über eine C-C Bindung verknüpfte aromatische Reste mit zueinander gewinkelt gerichteten Bindungen, insbesondere 3,4'-Biphenylen.

Bevorzugte Reste Ar^1 und Ar^2 sind 1,3-Phenylen oder insbesondere 1,4-Phenylen.

Die aromatischen Reste der erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden Polymeren können mit inerten Gruppen substituiert sein. Darunter sind Substituenten zu verstehen, die die ins Auge gefaßte Anwendung nicht negativ beeinflussen.

Beispiele für solche Substituenten sind Alkyl-, Alkoxy-, Aryl-, Amino-, Alkohol-, Ether, Sulfonyl-, Phosphonyl-, Acyl-, Nitro-, Carbonsäure-, Carbonsäureester oder Carbonsäure-amidgruppen oder Halogen.

Unter Alkylgruppen sind verzweigte oder vorzugsweise geradkettige Alkylreste zu verstehen, beispielsweise Alkyl mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl.

Unter Alkoxygruppen sind verzweigte oder vorzugsweise geradkettige Alkoxyreste zu verstehen, beispielsweise Alkoxyreste mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen, insbesondere Methoxy.

Unter Aminogruppen sind Reste der Formel $-NH_2$, $-NHR^1$ oder $-NR^1R^2$ zu verstehen, worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander Alkyl- oder Arylreste, vorzugsweise Methyl, darstellen.

Unter Alkoholgruppen sind Reste der Formel -OH zu verstehen.

Unter Ethergruppen sind Reste der Formel R¹-O- zu verstehen, worin R¹ die oben angegebene Bedeutung besitzt.

5

Unter Sulfonylgruppen sind Reste der Formel -SO₂R¹ zu verstehen, worin R¹ die oben definierte Bedeutung besitzt.

10 Unter Phosphonylgruppen sind Reste der Formel -P(OR³)₃ zu verstehen, worin die Reste R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aryl sind.

Unter Acylgruppen sind Reste der Formel -CO-R³ zu verstehen, worin R³ die oben definierte Bedeutung besitzt.

15 Unter Carbonsäuregruppen sind Reste der Formel -COOH zu verstehen.

Unter Carbonsäureestergruppen sind Reste der Formel -COOR¹ zu verstehen, worin R¹ die oben definierte Bedeutung besitzt.

20 Unter Carbonsäureamidgruppen sind Reste der Formel -CONH₂, -CONHR¹ oder -CONR¹R² zu verstehen, worin R¹ und R² die oben definierte Bedeutung besitzen.

Bedeuten irgendwelche Reste Halogen, so handelt es sich dabei beispielsweise um Fluor, Brom oder insbesondere um Chlor.

25

Bevorzugt werden Zusammensetzungen, worin Ar¹ und Ar² Naphthylen oder insbesondere Phenyle sind.

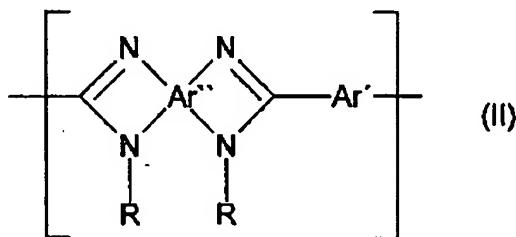
30 Bevorzugt werden Zusammensetzungen, worin Ar¹ und Ar² mit ein bis vier Amino-, Alkohol-, Ether-, Alkyl-, Aryl-, Sulfonyl-, Phosphonyl-, Acyl-, Nitro-, Carbonsäure-, Carbonsäureester und/oder Carbonsäureamidgruppen substituiert sind und/oder worin die Stickstoffatome des Polybenzimidazols mit diesen Gruppen substituiert

sind.

Besonders bevorzugt werden Zusammensetzungen, worin das sulfonierte Polyetherketon eine Ionenaustauscherkapazität von 1,6 bis 2,9 meq (-SO₃H)/g Polymer aufweist.

5

Unter Polybenzimidazolen werden im Rahmen dieser Erfindung alle Polymere verstanden, die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel II aufweisen,



worin Ar'' ein vierwertiger aromatischer Rest, Ar' ein zweiwertiger aromatischer Rest und R Wasserstoff oder ein einwertiger inerter organischer Rest ist.

Bei den zweiwertigen aromatischen Resten Ar' kann es sich wie bei Ar¹ und Ar² um ein- oder mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffreste oder um heterocyclisch-aromatische Reste, die ein- oder mehrkernig sein können, handeln. Bei Ar' können sich die Valenzbindungen in para- oder in vergleichbarer koaxialer oder paralleler Position oder in meta- oder in vergleichbarer gewinkelte Position zueinander befinden. Beispiele für Reste Ar' sind bereits weiter oben bei der Beschreibung der Reste Ar gegeben worden.

Bevorzugte Reste Ar' sind 1,3-Phenylene oder insbesondere 1,4-Phenylene.

Bei den vierwertigen aromatischen Resten Ar'' kann es sich ebenfalls um ein- oder mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffreste oder um heterocyclisch-aromatische Reste, die ein- oder mehrkernig sein können, handeln. Bei Ar'' sind die Valenzbindungen jeweils paarweise so angeordnet, daß sich die beiden Imidazolringe ausbilden können.

Vorzugsweise befinden sich die jeweils zwei Valenzbindungen in ortho-Position zueinander und diese Paare wiederum befinden sich in gegenüberliegender Position am aromatischen Ring oder am Ringsystem.

Beispiele für bevorzugte Reste Ar'' sind Phen-1,2,4,5-ylen, oder Biphen-3,4,3',4'-ylen.

Weitere Polybenzimidazole und bevorzugte Reste Ar'' und Ar' sind in der US-A-5,290,884 beschrieben, deren Beschreibung als Teil der vorliegenden Beschreibung gilt.

Die aromatischen Reste Ar' und/oder Ar'' der erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden Polybenzimidazole können mit inerten Gruppen substituiert sein. Darunter sind Substituenten zu verstehen, die die ins Auge gefaßte Anwendung nicht negativ beeinflussen. Beispiele dafür sind weiter oben bereits für die sulfonierten Polyetherketone bereits aufgezählt.

Besonders bevorzugt wird ein Polybenzimidazol der Formel II, worin Ar Phen-1,2,4,5-ylen oder Biphen-3,4,3',4'-ylen ist, Ar' 1,3- oder 1,4-Phenylen bedeutet und R Wasserstoff ist.

Besonders bevorzugt sind Zusammensetzungen, worin der Anteil des Polybenzimidazols in Abhängigkeit vom Sulfonierungsgrad des sulfonierten Polyetherketons ausgewählt wird. Es wurde gefunden, daß es ein optimales Mischungsverhältnis zwischen sulfonierte Polyetherketon und Polybenzimidazol gibt, das abhängig von der Ionenaustauscherkapazität des verwendeten Polyetherketons ist. Membranen, die aus derartigen Polymermischungen hergestellt wurden, weisen eine optimale Eigenschaftskombination zwischen E-Modul bei 80°C in Wasser, Quellverhalten bei 80°C und Protonenleitfähigkeit auf.

Für sulfonierte PEK-Typen der Formel I wurde gefunden, daß der Anteil des Polybenzimidazols in Abhängigkeit vom Sulfonierungsgrad des sulfonierten Polyetherketons vorzugsweise nach folgender Formel III ausgewählt werden sollte:

Gewichtsprozent Polybenzimidazol = $9,4 x - 12,4 \pm (9,4 x - 12,4) \times 0,5$ (III).

Dabei bedeutet x die Ionenaustauscherkapazität des sulfonierten Polyetherketons in
5 meq (-SO₃H)/g Polymer.

Das Molekulargewicht der in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zum
Einsatz kommenden Polymeren muß ausreichend sein, daß die Ausbildung von
Polymerlösungen möglich ist, aus denen Formkörper, vorzugsweise Membranen
10 ausgebildet werden können.

Die sulfonierten Polyetherketone weisen vorzugsweise Molekulargewichte
(Zahlenmittel) im Bereich von 45.000 - 70.000 g/Mol auf, bestimmt durch
Gelpermeationschromatographie in NMP mit Salzen unter Polystyrol-Eichung.

15 Die Polybenzimidazole weisen vorzugsweise eine intrinsische Viskosität im Bereich
von 0,8 - 1,2, gemessen bei 25°C, auf.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich besonders gut zur
20 Herstellung von Membranen mit hervorragenden Gebrauchseigenschaften.
Die Erfindung betrifft auch Membranen enthaltend die oben definierten
Zusammensetzungen.

Die erfindungsgemäßen Membranen weisen üblicherweise eine Dicke von größer
25 gleich 5 µm, vorzugsweise von mehr als 10 µm, besonders bevorzugt von 10 bis 100
µm. Für Anwendungen in der Brennstoffzelle beträgt die Dicke der Membranen in der
Regel wenigstens 30 µm, für Anwendungen als Dielektrikum in Kondensatoren
beträgt die Dicke der Membranen in der Regel wenigstens 5 µm.

30 In Abhängigkeit von der gewünschter Dicke der Membran kommen vorzugsweise
Polymerlösungen mit unterschiedlicher Viskosität zum Einsatz. Für Membranen von
5 bis 50 µm Dicke verwendet man vorzugsweise Polymerlösungen mit einer

Viskosität von 500 bis 2000 mPas (gemessen bei 80°C in einer Lösung der Polymeren in dem betreffenden Lösungsmittel). Für Membranen von 10 bis 100 µm Dicke verwendet man vorzugsweise Polymerlösungen mit einer Viskosität von 1500 bis 5000 mPas (gemessen bei 80°C in einer Lösung der Polymeren in dem betreffenden Lösungsmittel).

Die so hergestellten Membranen wurden vor allem im Hinblick auf ihre mechanische Stabilität im trockenen und im naßen Zustand, ihre Protonenleitfähigkeit und ihre Leistungen in der Brennstoffzelle überprüft.

Es wurde gefunden, daß sich die erfindungsgemäßen Membranen durch hervorragende elektrische Eigenschaften auszeichnen. Dazu zählen eine Ionenleitfähigkeit von nicht unter 50 mS/cm (gemessen in Kontakt mit flüssigem Wasser bei Raumtemperatur mit Hilfe der 4-Pol Impedanzspektroskopie bei einem Phasenwinkel $|\Theta| < 1^\circ$).

Es wurde gefunden, daß die Protonenleitfähigkeit bei hervorragenden mechanischen Eigenschaften im Bereich von 120-200 mS/cm bei 80°C liegt (gemessen mit Impedanzspektroskopie in 4-Pol-Technik in reinem Wasser).

Die erfindungsgemäßen Membranen zeichnen sich durch hervorragende mechanische Eigenschaften aus. Dazu zählen ein E-Modul im trocknen Zustand bei 23°C und 50% rel. Feuchte von mindestens 600 MPa, ein E-Modul in Wasser bei 60°C von mindestens 90 MPa, ein E-Modul in Wasser bei 80°C von mindestens 50 MPa und eine Reißdehnung von über 200 %. Die E-Module wurden dabei jeweils als Steigung der Tangente bei 1,2 MPa bestimmt.

Es wurde also gefunden, daß eine Erhöhung der mechanischen Stabilität eintritt. So steigt das im Wasser festgestellte E-Modul (Steigung der Tangente bei 1,2 MPa) bis auf einen Wert von 350 N/mm² bei 80°C an. Das im Vergleich dazu bei reinen Materialien festgestellte E-Modul betrug lediglich 4-5 N/mm². Erstaunlicherweise sind bei Mischungen mit PES und PEEK (IEC 1,54 mmol/g Polymer) keine solchen Verhältnisse gefunden worden.

Die erfindungsgemäßen Membranen zeichnen sich ferner durch hervorragende Kochwasserbeständigkeit aus. So wurde gefunden, daß erfindungsgemäßen Membranen auf Basis von sulfonierte PEK nach einer 72-stündigen Behandlung in kochendem Wasser bei 100°C mechanisch stabil blieben.

5

Die erfindungsgemäße Membran weist vorzugsweise einen Restgehalt an Lösungsmittel von weniger als 0,5 Gew.% auf.

Es wurde gefunden, daß Membranen aus sulfonierte PEEK mit einem IEC ab 1,5

10 meq (-SO₃H)/g (Polymer) (auf Basis von Victrex 450 PF) in kochendem Wasser nur für etwa 2-3 Stunden stabil sind. Überraschenderweise sind Membranen aus sulfonierte Polyetherketonen, z.B. auf Basis von Victrex PEK mit einem vergleichbarem IEC, in kochendem Wasser für mehr als 50 h stabil. Die Erfindung betrifft daher auch ein Polyetherketo vom Typ PEK, das eine

15 Ionenaustauscherkapazität von 1,3 bis 4,0 meq (-SO₃H)/g Polymer) aufweist sowie eine daraus hergestellte Membran.

Ferner wurde gefunden, daß die infolge des Fehlens von -O-Ar-O- Einheiten elektronenarme Struktur des Polyetherketo-Polymergrates besonders geeignet 20 für Brennstoffzellenanwendungen zu sein scheint.

Sulfonierte Polyetherketone mit der Wiederholungseinheit -O-Ar-CO-Ar- lassen sich derzeit im technischen Maßstab bis etwa zu einem IEC von 4,0 meq (-SO₃H)/g (Polymer) herstellen.

25

Es wurde gefunden, daß Membranen aus solchen hochsulfonierte Polymeren oder Membranen aus Zusammensetzungen enthaltend solche hochsulfonierte Polymere und Polybenzimidazole besonders für Brennstoffzellen mit niedriger oder keiner Befeuchtung, aber auch für sogenannte Super-Caps, also Kondensatoren mit extrem hoher Kapazität zum Einsatz kommen können. Ferner kann die Membran in der Elektrodialyse oder in der Ultrafiltration angewendet werden. Die Erfindung betrifft 30 auch die Verwendung der Membranen für diese Anwendungen.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der oben beschriebenen Membranen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß

- 5 a) eine Lösung enthaltend 30 - 99,5 Gew.% eines Salzes eines sulfonierten Polyetherketons und 0,5-70 Gew.% eines Polybenzimidazols durch Auflösen der beiden Polymeren in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, insbesondere Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethyl-acetamid oder N-Methyl-2-pyrrolidon hergestellt wird, und
- 10 b) diese Lösung nach an sich bekannten Verfahren, wie Gießen, Rakeln, Sprühen oder Schleudern zu einer Membran verformt wird.

Mischungen von Polybenzimidazolen und sulfonierten Polyetherketonen neigen, durch die vorhandene Säure-Base Wechselwirkung zur spontanen Gelation und 15 können daher auch bei erhöhter Temperatur nicht oder nur schwer zu flächigen Gebilden wie Membranen weiterverarbeitet werden. Eine homogene Lösung von sulfonierten Polyetherketonen und Polybenzimidazolen kann man durch Einsatz der Salze, vorzugsweise der Li-, Na-, K- und Ammoniumsalze, der Sulfonsäuren und Polybenzimidazol in trocknen organischen 20 Lösungsmitteln, bevozugt DMSO, DMF, DMAc, NMP, herstellen. Die so erhaltene Lösung des Blends kann auf einen Träger aufgebracht werden und bei Temperaturen bis zu 160°C getrocknet werden.

Trotz des beschriebenen Umweges über die Salze der Sulfonsäure ist die 25 beschriebene Herstelltechnik von großem Interesse, da mit dieser Membranen mit der Eigenschaftskombination hohe Protonenleitfähigkeit und hohes E-Modul bei 80°C in Wasser sowie geringem Quellverhalten hergestellt werden können.

Phaseninversionsmembranen für den Einsatz in der Ultrafiltration werden 30 üblicherweise durch Einbringen der Lösung des Polymers oder des Polymergemisches (z.B. sulfonierte PEK/PBI in NMP oder in DMAc) und Ausfällen in einem Nicht-Lösungsmittel (z.B. Wasser) hergestellt.

Die Membran wird üblicherweise durch Konditionieren mit einer verdünnten Säure, bevorzugt eine verdünnte Mineralsäure, wie einer 0,1 - 20 % igen Säure (Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure), in die Säureform der Sulfonsäure überführt. Gleichzeitig werden durch diese Behandlung ionische (Salze) und organische Verunreinigungen (Lösungsmittelreste) entfernt.

Alternativ kann die Ammoniumform der Membran durch thermische Spaltung der Ammoniumgruppe (Freisetzung von NH₃) in die Säureform übergeführt werden.

10 Wahlweise kann die nach der oben beschriebenen Vorbehandlung erhaltene Membran noch mit Wasser gespült werden.

Danach kann die Membran durch Erhitzen getrocknet werden, bis z.B. der Restgehalt an Lösungsmittel kleiner als 0,5 Gew.% beträgt.

15 Eine weitere bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens betrifft die Herstellung einer Membran, worin die Lösung enthaltend 30 - 99,5 Gew.% des Salzes des sulfonierten Polyetherketons und 0,5 - 70 Gew.% des Polybenzimidazols in ein saugfähiges Vlies eingebracht wird, und das Lösungsmittel anschließend durch Verdampfen entfernt wird.

20 Die erfindungsgemäßen Membranen können naß und trocken zur Weiterverarbeitung eingesetzt werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne diese zu begrenzen.

25

Beispiel 1:

Es wurden die Werte für die Protonenleitfähigkeit von Mischungen mit sulfoniertem PEK und PBI ermittelt. Das PEK wies einen IEC von 2,12 meq (-SO₃H)/g (Polymer) auf. Die Protonenleitfähigkeit wurde mit einer 4-Pol Anordnung gemessen. Das

30 verwendete Elektrodenmaterial war Platin. Die Membran wurde während der Messung mit temperierten, vollentsalztem Wasser überströmt. Dicke und Breite der Membran wurden im naßen Zustand bei Raumtemperatur, nach der Behandlung mit

10 %iger Salpetersäure bei 40°C und Waschen mit vollentsalztem Wasser bei Raumtemperatur, bestimmt.

5 Das verwendete Meßgerät war ein Zahner IM 5d, umgerüstet für die Messung in einer 4-Pol Anordnung.

Die nachfolgende Tabelle zeigt die ermittelten Leitfähigkeitswerte für Membranen aus unterschiedlichen erfindungsgemäße Zusammensetzungen an.

| Temperatur (°C) | 5%PBI in PEKT2 | 6%PBI in PEKT2 | 7,5%PBI in PEKT2 | 10%PBI in PEKT2 | 20%PBI in PEKT2 |
|--------------------|-------------------|-------------------|---------------------|--------------------|--------------------|
| | Leitf. (S/cm) | Leitf. (S/cm) | Leitf. (S/cm) | Leitf. (S/cm) | Leitf. (S/cm) |
| 23 | 0,056282855 | 0,032303263 | 0,020937892 | 0,013605442 | 0,003425338 |
| 30 | 0,06373923 | 0,037894398 | 0,025139398 | 0,016196955 | 0,004068961 |
| 40 | 0,075557805 | 0,045612115 | 0,030444042 | 0,019729946 | 0,004964972 |
| 50 | 0,090157708 | 0,053875319 | 0,035936192 | 0,023627396 | 0,005839962 |
| 60 | 0,120093433 | 0,072562358 | 0,043677182 | 0,028423626 | 0,00668619 |
| 70 | 0,165000165 | 0,104427736 | 0,065316573 | 0,03554655 | 0,007445129 |
| 80 | 0,212844755 | 0,153028799 | 0,094613645 | 0,044791579 | 0,008032903 |
| 80 | 0,21159084 | 0,162716718 | 0,101837142 | 0,047391961 | 0,007758072 |
| 70 | 0,193606813 | 0,146548329 | 0,0927432 | 0,046527588 | 0,006821236 |
| 60 | 0,178111123 | 0,131412736 | 0,082758184 | 0,037013218 | 0,006063031 |
| 50 | 0,159793228 | | 0,073186886 | 0,033942891 | 0,005317593 |
| 40 | 0,143398472 | 0,101506097 | 0,063428635 | 0,028582862 | 0,004400614 |
| 30 | 0,12434795 | | 0,053606943 | 0,023420644 | 0,00363643 |
| 25 | 0,116734811 | 0,077666133 | 0,046482549 | 0,02159594 | 0,003248673 |

Beispiel 2: Herstellung der Blends am Beispiel der unter 1. eingesetzten Membran

Das gemahlene sulfonierte Polymer wurde in einen Überschuß an 1 molarer Natronlauge eingetragen und bis auf eine Temperatur von 40 – 80°C erwärmt. Das Natriumsalz des sulfonsauren Polymers wurde über eine Nutsche abgesaugt und überschüssige Natronlauge abgepreßt. Schließlich wurde das Polymer neutral gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

5 Mit dem trocknen Polymer wurde mit Hilfe eines Zahnscheibenrührers eine 15-20 %ige Lösung in NMP hergestellt. Die klare Lösung wurde mit dem entsprechendem

10 Anteil einer 15%igen Lösung von PBI in DMAc (hergestellt nach EP-A-816,415) versetzt und für mindestens 1 h mit einem Zahnscheibenrührer gerührt.

Nach der Filtration über ein PET-Tiefenfilter mit einer mittleren Porenweite von 0,7 µm bei 80°C wurde die Lösung auf eine Glasplatte durch Rakeln aufgebracht und in einem Umlufttrockenschrank bei Temperaturen zwischen 80 und 140°C über Nacht

15 getrocknet.

Nach der Trocknung wurde die Folie von der Glasplatte getrennt und das Natriumsalz durch Behandlung mit 1 molarer Schwefelsäure bei 40°C entfernt. Die Membranen wurden mit vollentsalztem Wasser neutral gewaschen und getrocknet.

20 **Beispiel 3: Sulfonierung von PEK**

3,49 kg 98%ige Schwefelsäure wurden in einem beheizbaren Doppelmantelreaktiongefäß vorgelegt. Unter Rühren mit einer Zahnscheibe wurden möglich schnell 400 g Victrex PEK in die Lösung eingetragen. Die Temperatur wurde auf 50°C erhöht. Sobald eine klare, rote Lösung erhalten worden war, wurden 2,40 kg Oleum (20 % freies SO₃) zugegeben. Sobald der gewünschte Sulfonierungsgrad (bei einem IEC von 2,12 meq (~SO₃H)/g (Polymer) etwa nach 1-2 Stunden) erreicht worden war, wurde die Lösung auf 20°C abgekühlt und das Polymer in destilliertem Wasser ausgefällt.

30 Das Polymer wurde abgesaugt, neutral gewaschen (Test mit BaCl₂-Lösung) und bei 60 – 120°C im Umlufttrockenschrank getrocknet.

Beispiel 4: Mechanische Daten der nach Beispiel 3 hergestellten Membranen

| IEC des PEK | Gehalt an PBI [%] | E-Modul, 23°C, 50 % rel. Feuchte [MPa] | Reißdehnung [%] | E-Modul 60°C, Wasser* [MPa] | Reißdehnung [%] |
|-------------------|-------------------------|--|--------------------|-----------------------------------|--------------------|
| 2.12 | 0 | 695 | 121 | 7 | 200 |
| 2.12 | 5 | 1140 | 72 | 536 | 284 |
| 2.12 | 7.5 | 725 | 30 | 158 | 288 |
| 2.12 | 10 | 646 | 28 | 195 | 300 |
| 2.12 | 12.5 | 1445 | 111 | 124 | 370 |
| 2.12 | 17.5 | 636 | 26 | 110 | 231 |
| 2.12 | 20 | 1058 | 40 | 100 | 235 |

*gemessen in Wasser, E-Modul in Wasser bestimmt als Steigung der Tangente bei
5 1,2 MPa

Patentansprüche

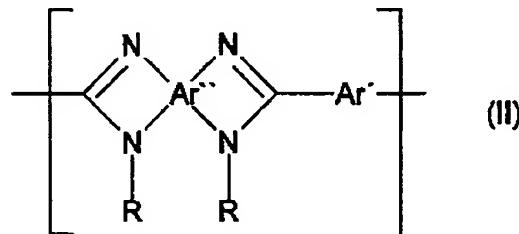
1. Zusammensetzung enthaltend 30 - 99,5 Gew.% eines sulfonierten aromatischen Polyetherketons, das eine Ionenaustauscherkapazität von 1,3 bis 4,0 meq (-SO₃H)/g Polymer aufweist, und 0,5-70 Gew.% eines Polybenzimidazols.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das sulfonierte Polyetherketo¹⁰n die wiederkehrende Einheit der Formel I aufweist



worin Ar¹ und Ar² unabhängig voneinander zweiwertige aromatische oder heteroaromatische, gegebenenfalls mit ein oder mehreren unter Einsatzbedingungen inerten einwertigen organischen Gruppen substituierte Reste sind, und wobei zumindest ein Teil der Reste Ar¹ und Ar² mit Resten der Formel -(SO₃)_wM substituiert ist, wobei M ein Metallkation der Wertigkeit w, ein Ammoniumkation oder insbesondere Wasserstoff ist und w eine ganze Zahl bedeutet, insbesondere 1 oder 2 ist.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Ar¹ und Ar² Naphthylen oder insbesondere Phenyle sind.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Ar¹ und Ar² mit ein bis vier Amino-, Alkohol-, Ether-, Alkyl-, Aryl-, Sulfonyl-, Phosphonyl-, Carbonyl-, Nitro-, Carbonsäuregruppen substituiert sind und/oder daß die Stickstoffatome des Polybenzimidazols mit diesen Gruppen substituiert sind.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das sulfonierte Polyetherketo²⁰n eine Ionenaustauscherkapazität von 1,6 bis 2,9 meq (-SO₃H)/g Polymer aufweist.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polybenzimidazol die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel II aufweist



5 worin Ar'' ein vierwertiger aromatischer Rest, Ar' ein zweiwertiger aromatischer Rest und R Wasserstoff oder ein einwertiger inerter organischer Rest ist.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß Ar''
10 Phen-1,2,4,5-ylen oder Biphen-3,4,3',4'-ylen ist, Ar' 1,3- oder 1,4-Phenylene bedeutet und R Wasserstoff ist.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil
15 des Polybenzimidazols in Abhängigkeit vom Sulfonierungsgrad des sulfonierten Polyetherketons nach folgender Formel III ausgewählt wird:

$$\text{Gewichtsprozent Polybenzimidazol} = 9,4x - 12,4 \pm (9,4x - 12,4) \times 0,5 \quad (\text{III}),$$

20 wobei x die Ionenaustauscherkapazität des sulfonierten Polyetherketons in meq (-SO₃H)/g Polymer) bedeutet.

25 9. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Art und Menge des Polybenzimidazols und des sulfonierten Polyetherketons so ausgewählt werden, daß sich eine Lösung in N-Methylpyrrolidon mit einer Viskosität von 500 - 5000 mPas (gemessen bei 80°C in einer Lösung des Polymeren in NMP mit einem Rotationsviskosimeter nach Couette) herstellen

läßt.

10. Sulfoniertes aromatisches Polyetherketon vom Typ PEK, das eine Ionen austauscher-kapazität von 1,3 bis 4,0 meq (-SO₃H)/g Polymer aufweist.
- 5
11. Membran enthaltend das Polyetherketon nach Anspruch 10 oder die Zusammensetzung nach Anspruch 1.
- 10
12. Membran nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine Dicke von wenigstens 5 µm, insbesondere von wenigstens 30 µm aufweist.
- 15
13. Membran nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine Ionenleitfähigkeit, gemessen in Kontakt mit flüssigem Wasser bei Raumtemperatur mit Hilfe der 4-Pol Impedanzspektroskopie bei einem Phasenwinkel |Θ| < 1°, von nicht unter 50 mS/cm aufweist.
- 20
14. Membran nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß diese nach einer 72-stündigen Behandlung in kochendem Wasser bei 100°C mechanisch stabil bleibt.
- 25
15. Membran nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß diese einen E-Modul (bestimmt als Steigung der Tangente bei 1,2 MPa) im trocknen Zustand bei 23°C und 50% rel. Feuchte von mindestens 600 MPa aufweist.
16. Membran nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß diese einen E-Modul (bestimmt als Steigung der Tangente bei 1,2 MPa) in Wasser bei 60°C von mindestens 90 MPa und eine Reißdehnung von über 200 % aufweist.
- 30
17. Membran nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß diese einen Restgehalt an Lösungsmittel von weniger als 0,5 Gew.% aufweist.
18. Membran nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine

Protonenleitfähigkeit von größer als 50 mS/cm in Kontakt mit Wasser bei Raumtemperatur aufweist.

19. Verfahren zur Herstellung der Membran nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß

5 a) eine Lösung enthaltend 30 - 99,5 Gew.% eines Salzes eines sulfonierten Polyetherketons und 0,5-70 Gew.% eines Polybenzimidazols oder des sulfonierten Polyetherketons vom Typ PEK
10 durch Auflösen des oder der Polymeren in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, insbesondere Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid oder N-Methyl-2-pyrrolidon hergestellt wird, und

15 b) diese Lösung nach an sich bekannten Verfahren, wie Gießen, Rakeln, Sprühen oder Schleudern zu einer Membran verformt wird.

20. Verfahren zur Herstellung einer Membran nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet daß die Membran nach der Herstellung durch Waschen in Wasser oder einer verdünnten 0,1 - 20 % igen Säure, wie Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, von restlichem Lösungsmittel und gegebenenfalls weiteren vorliegenden wasserlöslichen Verunreinigungen befreit wird.

25 21. Verfahren zur Herstellung einer Membran nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran durch Erhitzen getrocknet wird, bis der Restgehalt an Lösungsmittel kleiner als 0,5 Gew.% beträgt.

30 22. Verfahren zur Herstellung einer Membran nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung enthaltend 30 - 99,5 Gew.% des Salzes des sulfonierten Polyetherketons und 0,5 - 70 Gew.% des Polybenzimidazols in ein saugfähiges Vlies eingebracht wird, und daß das Lösungsmittel

anschließend durch Verdampfen entfernt wird.

23. Verwendung der Membran nach Anspruch 11 für den Einsatz in Brennstoffzellen, insbesondere für den Einsatz in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen.
- 5
24. Verwendung der Membran nach Anspruch 11 für den Einsatz in Hochleistungs-kondensatoren.
- 10
25. Verwendung der Membran nach Anspruch 11 für den Einsatz in der Elektrodialyse oder in der Ultrafiltration.